

PAT-NO: JP362196373A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62196373 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING DEPOSITED FILM

PUBN-DATE: August 29, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIHARA, SHUNICHI

ODA, TOSHIMICHI

SHIMIZU, ISAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61037358

APPL-DATE: February 24, 1986

INT-CL (IPC): C23C016/44, C23C016/30, C23C016/48, C23C016/50,
G03G005/08

H01L021/205, H01L031/04

US-CL-CURRENT: 118/728

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a deposited film having a uniform film thickness and high quality with good reproducibility and high efficiency by bringing a hydrogen atom formed by contact diffusion of hydrogen molecules with a Pd plate and the active seed formed from a halogen compd. into reaction with each other in a film forming space.

CONSTITUTION: The hydrogen molecules introduced into a gaseous hydrogen activating chamber 315 closed by the Pd plate 305 in a film forming chamber 307 subjected to vacuum evacuation is heated to a prescribed temp. by a heater 309 and are brought into contact diffusion with the Pd plate 305. The formed hydrogen atoms are supplied to the film forming space A. On the other hand, Si particles 304, etc., making reaction with the halogen compd. are packed into the halogen compd. activating chamber 303 and are heated to a red hot state in an electric furnace 306. Such particles are passed through the halogen compd. such as SiF_4 and the formed active seeds are supplied into the above-mentioned film forming space A. The hydrogen atoms and the active seeds are brought into reaction and the deposited film of amorphous silicon, etc., contg. the hydrogen atoms and halogen atoms and having excellent electrical, optical, photoconductive and mechanical characteristics is formed at a high deposition speed on a substrate 311 kept at a prescribed temp. by a heater 313.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-196373

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月29日

C 23 C 16/44
16/30
16/48
16/50
G 03 G 5/08
H 01 L 21/205
31/04

105

6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
7381-2H
7739-5F
B-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

⑯ 特 願 昭61-37358

⑰ 出 願 昭61(1986)2月24日

⑱ 発 明 者 石 原 俊 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 小 田 俊 理 東京都世田谷区深沢8-11-14-503
⑲ 発 明 者 清 水 勇 横浜市緑区藤が丘2-41-21
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

2. 特許請求の範囲

(1) 水素分子をパラジウム板に接触させ、該パラジウム板中を拡散することにより生成した水素原子と、ハロゲン化合物より生成した活性種とを使用して成膜空間に設置された基体上に堆積膜の形成を行うことを特徴とする堆積膜形成法。

(2) 系内に設置された基体上に堆積膜を形成するための成膜室を有していて、該成膜室に水素分子を活性化せしめて原子状水素を生成するためのパラジウム板を備えた活性化空間と、適宜の活性化手段でハロゲン化合物より生成した活性種の導入口とが開口していることを特徴とする、前記水素原子と前記活性種とを使用する堆積膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイス、光起電力素子などに用いる非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法及びその装置に関する。

(従来技術の説明)

例えばアモルフアスシリコン膜の形成については、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられているところ、一般的には、プラズマCVD法が至適なものとされて企業化もされている。

而乍ら、アモルフアスシリコンで構成される堆積膜は電氣的、光学的特性及び、繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、更には均一性、再現性を含めて生産性、量産性の点において更に総合的な特性の向上を図る必要がある。ところで、従来から一般化されているプラズマCVD法によるアモルフアスシリコン堆積膜の形

成に於ての反応プロセスは、従来のCVD法に比較してかなり複雑であり、その反応機構も不明な点が多々ある。そしてまた、その堆積膜の形成パラメーターについては、例えば、基体温度、導入ガスの流量と比、形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発生方式など多くあり、これらの多くのパラメーターの組み合わせによるため、時にはプラズマが不安定な状態になり、形成される堆積膜に著しい悪影響を与えることが少なくなかった。そのうえ、装置特有のパラメーターを装置ごとに選定しなければならず、したがって製造条件を一般化することがむずかしいというのが実状であつた。

一方、アモルファスシリコン膜として電気的、光学的特性が各用途を十分に満足させ得るものを発現させるには、現状ではプラズマCVD法によつて形成することが最良とされている。

而乍ら、プラズマCVD法では、前記したように、堆積膜の形成パラメーターが複雑なため、

本発明の目的は、上述したプラズマCVD法の問題点を排除した、従来の方法によらない新規な堆積膜形成法及びその装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、形成される膜の特性を保持し、堆積速度の向上を図りながら膜厚の均一な堆積膜を大面積にわたつて再現性良く高効率で生産することができる堆積膜形成法及びその装置を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成させることができる堆積膜形成法及びその装置を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明は、本発明者らが、前述の従来の堆積膜形成法の各種問題点を排除して上記の本発明の目的を達成すべく鋭意研究した結果完成に至つたものであり、新規な堆積膜形成法と、該方法を実施するに適した装置を包含するものである。

均一な成膜条件を、くり返し作り出すことがむずかしく、特に、大面積にわたつて堆積膜を形成する場合には、形成される膜の膜厚及び膜品質の均一性を十分に満足させて、膜形成を再現性良くおこなうことが困難であつた。また、量産化を図る場合には、その量産の為の管理項目も複雑になり、管理許容幅も狭くなり、装置の調整も微妙であることから、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

他方、通常のCVD法による従来の技術では、高温を必要とし、実用可能な特性を有する堆積膜が得られていなかった。

上述の如く、アモルファスシリコン膜の形成に於て、その実用可能な特性、均一性を維持させながら低コストな装置で量産化できる形成方法を開発することが切望されている。

これ等のことは、他の機能性膜、例えば窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、酸化シリコン膜に於ても各々同様のことがいえる。

〔発明の目的〕

即ち、本発明の堆積膜形成法は、水素分子をパラジウム板に接触させ、該パラジウム板中を拡散することにより生成する水素原子と、ハロゲン化合物より生成した活性種とを用いることを特徴とするものである。

そして本発明の堆積膜形成装置は、系内に設置された基板上に堆積膜を形成するための成膜室を有していて、該成膜室に水素分子を透過させて水素原子を生成せしめるためのパラジウム板を備えた活性化空間と、ハロゲン化合物より生成した活性種の導入口とが開口していることを特徴とするものである。

前記構成の本発明の方法及び装置においては、堆積膜を形成する為の成膜空間に、プラズマを生起させる代りに、成膜空間に、一方から、活性化空間においてあらかじめ活性化された成膜用の原料ガスより生成された活性種を導入し、また他方から水素ガスをパラジウム板を備えた活性化空間に導入しそこで前記パラジウム板と接触せしめ、その触媒作用により原子状水素を

生成せしめ、該原子状水素を導入し、前記活性種と前記原子状水素、前記活性種どうしの化学反応を行わしめて基体上に堆積膜を形成せしめるので、形成される堆積膜は、成膜中にエッチング作用、或いはその他の例えば異常放電作用などによる悪影響を受けることはない。そしてまた、成膜空間の雰囲気温度、基体温度を所望に従つて任意に制御することができる。

更に、導入する水素ガスが、水素以外のいわゆる不純物を含んだにしても、パラジウム板に接触して該パラジウム板を通過するものは原子状の水素のみであることから、成膜空間に入るのは原子状の水素のみであることから、そうした不純物が成膜空間に混入することはなく、その上ガスの利用効率は格段に高くなる。

更にまた、水素ガスを活性化する方法がパラジウム板という板状のものであることから、この板の面積を基板の膜形成面の大きさに応じて任意に調整することにより、膜形成面上に均一な量の水素を含むガスより生成される活性種を供

部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 Si_nY_{2n+2} (n は1以上の整数、 Y はF, Cl, Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 Si_nY_{2n} (n は3以上の整数、 Y は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $Si_nH_nY_r$ (n 及び Y は前述の意味を有する、 $n+r=2$ 又は $2n+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば SiF_4 , $(SiF_2)_2$, $(SiF_2)_3$, $(SiF_2)_4$, Si_2F_6 , Si_3F_8 , SiH_2F_2 , $SiCl_4$, $(SiCl_2)_2$, $SiBr_4$, $(SiBr_2)_2$, Si_2Cl_6 , Si_3Br_8 , $SiHCl_3$, SiH_2Br_2 , SiH_3I , $Si_2Cl_2F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子

給することができ、大面積にわたつて均一な堆積膜を形成することができる。

なお、本発明において使用するパラジウム板は、市販のパラジウム材料を公知手段により所定サイズの板状に調整したものあるいは市販のパラジウム板であつてもよい。

本発明では、活性化空間で成膜用の原料ガスより生成される活性種は、生産性及び取扱い易さなどの点から、その寿命が0.1秒以上、より好ましくは1秒以上、最速には10秒以上あるものが、所望に従つて選択されて使用される。

本発明に於いて、活性化空間に導入される成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いても、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一

部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 C_nY_{2n+2} (n は1以上の整数、 Y はF, Cl, Br及びIより選択される少なくとも一種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化炭素、 C_nY_{2n} (n は3以上の整数、 Y は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $C_nH_nY_r$ (n 及び Y は前述の意味を有する、 $n+r=2$ 又は $2n+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば CF_4 , $(CF_2)_2$, $(CF_2)_3$, $(CF_2)_4$, C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CH_2F_2 , CCl_4 , $(CCl_2)_2$, CBr_4 , $(CBr_2)_2$, C_2Cl_6 , C_2Br_6 , $CHCl_3$, CHI_3 , $C_2Cl_2F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状水素化ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲ

ン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 Ge_nY_{2n+2} (n は 1 以上の整数、 Y は F, Cl, Br 及び I より選択される少なくとも 1 種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム Ge_nY_{2n} (n は 3 以上の整数、 Y は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、 $Ge_nH_{2n}Y$ (n 及び Y は前述の意味を有する、 $n + \gamma = 2n$ 又は $2n + 2$ である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば $GeF_4, (GeF_2)_n, (GeF_2)_n, (GeF_2)_n, Ge_2F_6, Ge_3F_8, Ge_4F_{10}, Ge_5F_{12}, Ge_6F_{14}, Ge_7F_{16}, Ge_8F_{18}, Ge_9F_{20}, Ge_{10}F_{22}, Ge_{11}F_{24}, Ge_{12}F_{26}, Ge_{13}F_{28}, Ge_{14}F_{30}, Ge_{15}F_{32}, Ge_{16}F_{34}, Ge_{17}F_{36}, Ge_{18}F_{38}, Ge_{19}F_{40}, Ge_{20}F_{42}, Ge_{21}F_{44}, Ge_{22}F_{46}, Ge_{23}F_{48}, Ge_{24}F_{50}, Ge_{25}F_{52}, Ge_{26}F_{54}, Ge_{27}F_{56}, Ge_{28}F_{58}, Ge_{29}F_{60}, Ge_{30}F_{62}, Ge_{31}F_{64}, Ge_{32}F_{66}, Ge_{33}F_{68}, Ge_{34}F_{70}, Ge_{35}F_{72}, Ge_{36}F_{74}, Ge_{37}F_{76}, Ge_{38}F_{78}, Ge_{39}F_{80}, Ge_{40}F_{82}, Ge_{41}F_{84}, Ge_{42}F_{86}, Ge_{43}F_{88}, Ge_{44}F_{90}, Ge_{45}F_{92}, Ge_{46}F_{94}, Ge_{47}F_{96}, Ge_{48}F_{98}, Ge_{49}F_{100}$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

本発明において、活性化空間で活性種を生成させる方法としては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波、RF、低周波、DC等の電気エネルギー、ヒータ加熱、赤外線加熱等の熱エネ

条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。この様な化合物としては、 $PH_3, P_2H_4, PF_3, PF_5, PCl_3, AsH_3, AsF_3, AsF_5, AsCl_3, SbH_3, SbF_3, SiH_4, BF_3, BCl_3, BBF_3, B_2H_6, B_3H_8, B_4H_{10}, B_5H_{12}, B_6H_{14}, B_7H_{16}, B_8H_{18}, B_9H_{20}, B_{10}H_{22}, B_{11}H_{24}, B_{12}H_{26}, AlCl_3$ 等を挙げることができる。不純物元素を含む化合物は、1 種用いても 2 種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、或いは成膜用の原料ガスと同様に、活性化空間であらかじめ活性化して、その後成膜空間に導入することもできる。

本発明において、パラジウム板は室温にしているも、水素原子を生成することはできるが、パラジウム板を加熱することにより、あるいは、透過前の水素分子を加熱することにより水素原子の透過量は増大される。

したがって、パラジウム板の温度をあるいは透過前の水素分子の温度を高くすればするほど水素原子の生成量は増加するが、通常は 300 ~

ルギー、光エネルギーなどの活性化エネルギーが使用される。成膜用の原料ガスの複数をを用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。

本発明により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、 p 型不純物として、周期律表第 III 族 A の元素、例えば B, Al, Ga, In, Tl 等が好適なものとして挙げられ、 n 型不純物としては、周期律表第 V 族 A の元素、例えば P, As, Sb, Bi 等が好適なものとして挙げられるが、特に B, Ga, P, Sb 等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質（不純物導入用物質）としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条

600℃に加熱して使用するのが装置上、都合がよい。

加熱は、外部よりヒーター、赤外線等の手段により加熱しても良く、またパラジウム板に電流を流して発生するジュール熱を用いても勿論よい。

次に、本発明の方法及び装置は、各種用途の光導電部材の製造に適用できるものであるが、説明のためここに電子写真用像形成部材の場合を例にとつて本発明の内容を更に説明することとする。

第 1 図は本発明によつて得られる典型的な光導電部材の構成例を説明する為の模式図である。

第 1 図に示す光導電部材 10 は、電子写真用像形成部材として適用させ得るものであつて、光導電部材用としての支持体 11 の上に、必要に応じて設けられる中間層 12、及び感光層 13 で構成される層構成を有している。

支持体 11 としては、導電性でも電気絶縁性でもあつても良い。導電性支持体としては、例えば

NiCr, ステンレス, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリステレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミックス、紙等が通常使用される。これらの電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面が導電処理され、該導電処理された表面側に他の層が設けられるのが望ましい。

例えばガラスであれば、その表面がNiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pb, In_2O_3 , SnO_2 , ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)等の薄膜を設けることによつて導電処理され、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、NiCr, Al, Ag, Pb, Zn, Ni, Au, Cr, Mo, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、ス

弊(P)等のp型不純物が含有されている。

本発明において、中間層12中に含有されるB, P等の伝導性を支配する物質の含有量としては、好適には、 $0.001 \sim 5 \times 10^4$ atomic ppm、より好適には $0.5 \sim 1 \times 10^4$ atomic ppm、最適には $1 \sim 5 \times 10^3$ atomic ppmとされるのが望ましい。

中間層12が感光層13と構成成分が類似、或いは同じである場合には中間層12の形成に続けて感光層13の形成まで連続的に行なうことができる。その場合には、中間層形成用の原料として活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物及び不純物元素を成分として含む化合物より生成された活性種と、水素ガスを400℃に加熱した後パラジウム板に接触させ、該板のパラジウムの触媒作用により生成した原子状水素とを、それぞれ支持体11の設置してある成膜空間に導入する。成膜空間に導入された原子状水素と、活性化空間から導入された活性種とは化学反応して、前記支持体11上に中間層12が形成される。

パツタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によつて、その形状が決定されるが、例えば、第1図の光導電部材10を電子写真用像形成部材として使用するのであれば、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。

中間層12には、例えば支持体11の側から感光層13中へのキャリアの流入を効果的に阻止し且つ電磁波の照射によつて感光層13中に生じ、支持体11の側に向つて移動するフォトキャリアの感光層13の側から支持体11の側への通過を容易に許す機能を有する。

この中間層12は、水素原子(H)及び/又はハロゲン原子(X)を含有するアモルファスシリコン(以下、 $\alpha\text{-Si(H,X)}$ と記す。)で構成されると共に、電気伝導性を支配する物質として、例えばホウ素(B)等のp型不純物あるいは

中間層12を形成させる際に活性化空間に導入されて活性種を生成するケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば容易に SiF_4^* の如き活性種を生成する化合物を前記の中の化合物より選択するのがより望ましい。

中間層12の層厚は、好ましくは、 $30 \text{ \AA} \sim 10 \mu$ 、より好適には $40 \text{ \AA} \sim 8 \mu$ 、最適には $50 \text{ \AA} \sim 5 \mu$ とされるのが望ましい。

感光層13は、例えば $\alpha\text{-Si(H,X)}$ で構成され、レーザー光の照射によつてフォトキャリアを発生する電荷発生機能と、該電荷を輸送する電荷輸送機能の両機能を有する。

感光層13の層厚としては、好ましくは、 $1 \sim 100 \mu$ 、より好適には $1 \sim 80 \mu$ 、最適には $2 \sim 50 \mu$ とされるのが望ましい。

感光層13はノンドープの $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 層であるが、所望により中間層12に含有される伝導特性を支配する物質の極性とは別の極性(例えばn型)の伝導特性を支配する物質を含有させてもよいし、あるいは、同

極性の伝導特性を支配する物質を、中間層 12 に含有される実際の量が多い場合には、該値よりも一段と少ない量にして含有させてもよい。

感光層 13 の形成の場合も、本発明の方法によつて成されるのであれば中間層 12 の場合と同様に、成膜空間に活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物及び不純物元素より生成された活性種と、水素ガスを加熱した後パラジウム板と接触せしめて該パラジウムの触媒作用により生成される原子状水素とを反応させることにより、中間層 12 上に感光層 13 を形成させればよい。

第 2 図は、本発明方法を実施して作製される不純物元素でドーピングされた n -Si 堆積膜を利用した PIN 型ダイオード・デバイスの典型例を示した模式図である。

図中、21 は基体、22 及び 27 は薄膜電極、23 は半導体膜であり、 n 型の n -Si (H, X) 層 24、 i 型の n -Si (H, X) 層 25、 p 型の

純物、あるいは両不純物を形成される層中にその量を制御し乍らドーピングしてやる事によつて形成される。

n 型、 i 型及び p 型の n -Si (H, X) 層を形成するについては、成膜空間に、活性化空間でケイ素とハロゲンを含む化合物と必要に応じて不純物元素を成分として含む化合物より生成される活性種を導入し、一方また、水素ガスを加熱した後パラジウム板と接触させることによりパラジウム板の触媒作用により活性化されて生成される原子状水素を導入し、前記活性種と前記原子状水素とを化学反応せしめることにより、基体 21 上に堆積膜を形成せしめる。 n 型および p 型の n -Si (H, X) 層の層厚としては、好ましくは $50 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲が望ましい。

また、 i 型の n -Si (H, X) 層の層厚としては、好ましくは $500 \sim 10^4 \text{ \AA}$ より好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ の範囲が望ましい。

以下に実施例を挙げて本発明の内容を更に説

n -Si (H, X) 層 26 によつて構成される。

28 は外部電気回路装置と結合される導線である。

基体 21 としては導電性、半導電性、電気絶縁性のものが用いられる。基体 21 が導電性である場合には、薄膜電極 22 は省略しても差支えない。半導電性基板としては、例えば、Si, Ge, GaAs, ZnO, ZnS 等の半導体が挙げられる。薄膜電極 22, 27 としては例えば、NiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd, In_2O_3 , SnO_2 , ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) 等の薄膜を、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等の処理で基体 21 上に設けることによつて得られる。電極 22, 27 の膜厚としては、好ましくは $30 \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $100 \sim 5 \times 10^3 \text{ \AA}$ とされるのが望ましい。

n -Si (H, X) の半導体層を構成する膜体を必要に応じて n 型又は p 型とするには、層形成の際に、不純物元素のうち n 型不純物又は p 型不

明するが、本発明は、それら実施例により限定されるものではない。

〔実施例 1〕

第 3 図に示した装置を用い、以下の如き操作によつて n -Si (H, X) 堆積膜を形成した。

第 3 図において、307 は成膜室であり、内部の基体支持台 310 上に、所望の基体 311 が載置されている。312 は遮蔽板である。313 は基体加熱用ヒーターであり、導線 315 を介して給電され、発熱する。該ヒータ 313 は成膜前に基体 311 を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に基体 311 を加熱する際に使用される。本発明方法を実施するにあつて、基体を加熱する場合に、基体加熱温度は好ましくは $30 \sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 350^\circ\text{C}$ であることが望ましい。14 は温度をモニタする熱電対である。301 は導入管であり、成膜用の原料ガスは、不図示のガス供給源より、該導入管 301 を介して活性化室 303 に導

入される。活性化室 303 内には、原料ガスと反応する固体粒 304 が充填されている。306 は成膜用の原料ガスを活性化するための活性化手段であり、該原料ガスは、活性化室 303 であらかじめ活性化されて活性種となり、成膜室 307 に導入される。一方、導入管 302 から、水素ガスが水素ガスの活性化空間 315 に導入される。活性化空間 315 の出口には、厚さ 500 μ のパラジウム板 305 がその全体を封鎖して装着されている。そして該パラジウム板の近傍の活性化室 315 の周壁外面にはヒーター（発熱帯等）がまかれていて、水素ガスをそれが前記パラジウム板に接触する直前で所定温度（400℃）に加熱するようにされており、その際パラジウム板も該温度に加熱される。308 は、冷媒（例えば冷却水）が流通する冷却パイプであり、活性化室 315 の上部外周壁面に接触させて取り付けられていて、活性化室 315 の上部を冷却するようにされている。

然るに、導管 302 を通つて活性化室 315 に導

しての SiF_4^* を生成させ該 SiF_4^* を成膜室 307 へ導入した。

他方、導入管 302 より H_2 ガスを 40 sccm で活性化室 315 に導入した。なお、活性化室 315 の出口に装着したパラジウム板 302 は、基体 311 からの距離が約 5 cm であるの位置に配置した。導入された H_2 ガスはパラジウム板 305 の直前で 400℃ に加熱された。

次いで、得られた $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜試料を蒸着槽に入れ、真空度 10^{-5} Torr でクシ型の A δ ギャップ電極（ギャップ長 250 μ 、巾 5 mm）を形成した後印加電圧 50 V で暗電流を測定し、暗導電率 σ_d を求めて、膜特性を評価した。

得られた暗導電率は $6 \times 10^{-10} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ であつた。次に 100 mW/cm² の白色光を照射し、明導電率 σ_p を求めた。得られた明導電率 σ_p は $6 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ で、良好な光導電特性の膜が得られた。

〔実施例 2〕

導入管 302 から、 SiF_4 ガスに加えて BF_3 ガス

入された水素ガスは、パラジウム板 305 に到達する直前で所定温度に加熱された後パラジウム板 305 に接触し、パラジウム板の触媒作用で活性化されて原子状水素となり、該原子状水素はパラジウム板 302 を透過して成膜空間 A に入り、そこで前記活性種と化学的に相互作用して、基体上に所望の堆積膜を形成せしめる。

尚、本発明では、成膜室で、必要に応じて、光エネルギー、熱エネルギー、放電エネルギー等の励起エネルギーを、補助的に用いてもよい。

そうしたところで、先ず基体 311 として、コーニング 7059 ガラスを用い、支持台 310 上に設置し、排気装置（不図示）を用いて成膜室 307 内を排気し、 10^{-6} Torr に減圧した。基板加熱用ヒーター 313 によりコーニング 7059 ガラス基板を 200℃ に加熱した。活性化室 303 に、固体 Si 粒 304 を詰めて、電気炉 306 により加熱し、約 1150℃ に保ち、Si を赤熱状態とし、そこへ導入管 301 を通じて不図示のポンプより SiF_4 を 30 sccm 吹き込むことにより、活性種と

を SiF_4 ガス流量に対し 5000 ppm 導入した以外は実施例 1 と同様にして、 $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜を形成し、特性を評価した。実施例 1 と同様にくし型の A δ 電極を蒸着して測定した暗導電率 σ_d は $7 \times 10^{-10} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ であつた。また熱起電力の測定により、得られた膜は p 型であつた。

〔実施例 3〕

導入管 302 から、 SiF_4 ガスに加えて PF_5 ガスを SiF_4 ガス流量に対し 1500 ppm 導入した以外は実施例 1 と同様にして、 $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜を形成し、特性を評価した。実施例 1 と同様にくし型の A δ 電極を蒸着して測定した暗導電率 σ_d は $6 \times 10^{-10} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ であつた。また熱起電力の測定により、得られた膜は n 型であつた。

〔実施例 4〕

第 3 図に示す装置を使い、以下の如き操作によつて、第 1 図に示した如き層構成の電子写真用像形成部材を作成した。

活性化室 303 に固体 Si 粒 304 を詰めて、電気炉 306 により加熱し、1150℃ に保ち、Si を赤

船状態とし、導入管 301 を通じて不図示のガンベより、 SiF_4 を 30 sccm として BF_3 ガスを 0.1 sccm でそれぞれ吹き込むことにより、活性種としての SiF_2^* 及び BF_2^* を生成させ、該 SiF_2^* 及び BF_2^* を成膜室 307 の成膜空間 A 内に導入した。他方、導管 302 より H_2 ガスを 30 sccm で、活性化室 315 に導入した。

なお、活性化室 315 の出口には、500 μ 厚のパラジウム板 305 を装着使用した。

前記パラジウム 305 の近傍は、ヒーター 309 により 400°C に加熱した。

成膜空間 A の内圧を 10^{-6} Torr に保ち、この状態で成膜を行い、A の基体上にホウ素原子を含有する $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 層を約 1 μ 厚に形成した。

次に、 BF_3 ガスの導入をやめ、 SiF_4 ガスを 600 sccm、 H_2 ガスを 60 sccm とすることにより、ノンドープの $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 層を約 18 μ 厚に形成した。

(比較例 1)

SiF_4 、 SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 の各ガスを使用し

て、13.56MHz の高周波装置を備えた一般的なプラズマ CVD 法により、第 1 図に示す層構成のドラム状電子写真用像形成部材を形成した。

実施例 4 及び比較例 1 で得られたドラム状の電子写真用像形成部材の製造条件と性能を第 1 表に示した。

第 1 表

項目	実施例	実施例 4	比較例 1
ケイ素とハロゲンを含む原料ガス	SiF_4	SiF_4	
水素を含む原料ガス	H_2	H_2	
活性化手段	パラジウム	パラジウム	
ケイ素とハロゲンを含む原料ガス導入量	60 sccm	60 sccm	
水素を含む原料ガス導入量	60 sccm	60 sccm	
原料ガスガンベからの導入量			SiF_4 200 sccm SiH_4 100 sccm H_2 100 sccm
成膜室内圧		100 mTorr	1.0 Torr
成膜速度		12 $\text{\AA}/\text{sec}$	5 $\text{\AA}/\text{sec}$

第 1 表 (続き)

項目	実施例	実施例 4	比較例 1
RF 放電パワー			1.5 W/cm ²
成膜層 13 の層厚		18 μm	23 μm
ドラム状の電子写真用像形成部材 10 本中の平均面像欠陥の数		1 個	18 個
周方向受容電位むら		$\pm 8 \text{ V}$	$\pm 28 \text{ V}$
母線		$\pm 12 \text{ V}$	$\pm 34 \text{ V}$
備考		本発明方法による実施例	従来からのプラズマ CVD による例 基体温度……250°C

〔実施例5〕

第3図に示した装置を用い、以下の如き操作によつて、第2図に示したPIN型ダイオードを作製した。

まず、 1000Å のITO膜22を蒸着したコーニング7059ガラス基板21を支持台に載置し、 10^{-6}Torr に減圧した後、ヒーター313により、ガラス基板21を 200°C に加熱した。実施例1と同様に活性化室303に固体Si粒304を詰め、電気炉306により加熱し、約 1150°C に保ち、Siを赤熱状態とし、そこへ導入管301を通じて、不図示のポンプより 5000ppm の BF_3 を含んだ SiF_4 を 30scm 吹き込むことにより、活性種として SiF_3^* を生成させ、該 SiF_3^* を成膜室307へ導入した。また他方、導入管302より H_2 ガスを 30scm 活性化室315へ導入した。活性化室315の出口にはパラジウム板305が装荷されていて、その近傍を約 400°C に加熱した状態で成膜を行い、ITO膜22上に約 220Å のP型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜23を成膜した。

ITO膜側より光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の白色光を照射したところ、変換効率8.5%以上、開放電圧 0.92V 、短絡電流 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ が得られた。

〔発明の効果〕

本発明の堆積膜形成法及びその装置によれば、形成される膜に所望される電気的、光学的、光導電的及び機械的特性が向上し、しかも基体を高温に保持することなく、高速成膜が可能となる。また特に大面積にわたつて堆積膜を形成する場合、再現性良く高効率で堆積膜を形成することができ、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を用いて製造される電子写真用像形成部材の構成例を説明するための模式図である。

第2図は本発明を用いて製造されるPIN型ダイオードの構成例を説明するための模式図である。

第3図は、本発明の堆積膜形成装置の構成図

次に、 BF_3 ガスを添加した SiF_4 に代えて純 SiF_4 ガスを 30scm を導入管302より活性化室303へ導入した。

その他は前述の場合と同様に操作して成膜を行つた。その結果P型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜23上に約 5000Å のI型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜24が成膜した。

次に、純 SiF_4 ガスを代えて、 PF_5 ガスを 1500ppm 添加して SiF_4 ガスを 30scm 導入管302より、活性化室303へ導入した。

他の成膜条件をP層、I層成膜時の場合と同様にした状態で成膜した。その結果I型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜24上に約 300Å のN型アモルファスシリコン膜25を成膜した。

次いで、上記方法で得られたPIN型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜試料を真空蒸着槽に入れ、真空度 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ で電子ビーム加熱によりN型 $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜25上に直径 11.8mm のAg電極を 1000Å 形成し、PIN型ダイオードを得た。かくして得られたダイオード素子(面積 1cm^2)に、

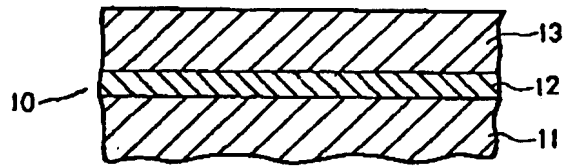
である。

10—電子写真用像形成部材、11—基体、12—中間層、13—感光層、21—基体、22—薄膜電極、24— α 型半導体層、25—I型半導体層、26—P型半導体層、307—成膜室、303—ヘロゲン化合物の活性化室、305—パラジウム板、311—基体、315—水素ガスの活性化室、A—成膜空間

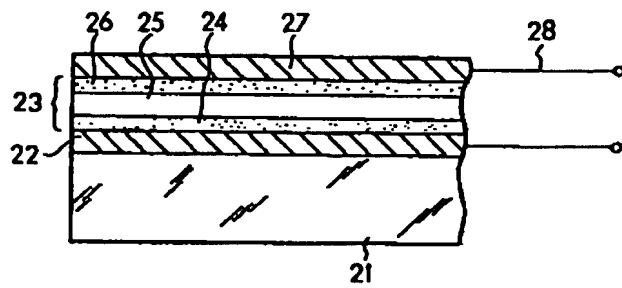
出願人 キヤノン株式会社
代理人 弁理士 萩上豊規



第 1 図



第 2 図



第 3 図

